

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-249981

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 G 1/08			C 23 G 1/08	
C 22 C 38/00	302		C 22 C 38/00	302Z
C 23 F 1/28			C 23 F 1/28	
// A 47 B 96/18			A 47 B 96/18	H

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全8頁)

(21)出願番号	特願平8-84825	(71)出願人	000004581 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(22)出願日	平成8年(1996)3月13日	(72)発明者	長谷川 守弘 山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製 鋼株式会社技術研究所内
		(72)発明者	宮楠 克久 山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製 鋼株式会社技術研究所内
		(72)発明者	大久保 直人 山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製 鋼株式会社技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 小倉 亘
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌性を改善したCu含有ステンレス鋼の製造方法

(57)【要約】

【目的】 抗菌性及び表面性状の双方に優れたステンレス鋼又はステンレス鋼製品を得る。

【構成】 0.3重量%以上のCuを含むステンレス鋼又はその加工品を塩酸濃度0.2~5.0重量%及び硝酸濃度1.0~20.0重量%の酸性溶液に浸漬し、Cu濃度が0.10原子%以上の表層部を露出させる。

【効果】 塩酸と硝酸との混酸溶液によって、研磨や機械加工によって生じた表面変質層が除去され、ステンレス鋼の表面品質が安定化し、抗菌性に有効なCu濃度0.10原子%以上の表層部が露出する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.3重量%以上のCuを含むステンレス鋼又はその加工品を塩酸濃度0.2~5.0重量%及び硝酸濃度1.0~20.0重量%の酸性溶液に浸漬し、Cu濃度が0.10原子%以上の表層部を露出させることを特徴とする抗菌性を改善したCu含有ステンレス鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、厨房機器、電気製品、建築材料、各種機械、化学機器等の広範な分野で抗菌性が要求される用途に使用されるステンレス鋼又はその加工品を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】厨房機器、病院等で使用されている各種機材や、バス、電車等の輸送機関の手摺り用パイプ等では、一般環境における耐食性が要求されるため、SUS304に代表されるステンレス鋼が主として使用されている。しかし、黄色ブドウ球菌による院内感染が問題となってきた昨今、バス、電車等の不特定多数の人間が利用する環境においても衛生面の向上が求められている。これに伴って、各種機械、器具に使用される材料としても、一般構造材としての特性に止まらず、定期的な消毒等の感染防止を図る必要がない抗菌性等の機能を付与したメンテナンスフリーの材料が望まれている。この種の要求に応えるため、抗菌剤を配合した樹脂をステンレス鋼の表面に塗布積層する方法や、マトリックス中に抗菌剤成分を含むめっきを施す方法等が特開平5-228202号公報、特開平6-10191号公報等で紹介されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】抗菌剤を配合した樹脂をステンレス鋼の表面に塗布積層すると、ステンレス鋼特有の金属光沢が失われ、商品価値を下げる。しかも、抗菌性皮膜は、加工時や使用中に割れ、欠損、摩耗等の損傷を受け、温潤雰囲気に曝されると抗菌性成分が溶出し、外観が低下するばかりでなく、本来の抗菌作用が損なわれる。また、抗菌剤が枯渇したとき、残った皮膜が却って雑菌の栄養分となり、繁殖を促進させることになる。抗菌剤成分を混入した複合めっきを施したものでは、めっき層の密着性が十分でなく、加工性を低下させる欠点がある。また、皮膜の溶解、摩耗、欠損等に起因して外観が劣化すると共に、抗菌作用が低下する場合もある。また、何れの方法においても抗菌剤を使用していることから、溶出した抗菌剤が人体や環境に悪影響を及ぼす虞れがある。そこで、抗菌剤成分を被覆する方法に替え、ステンレス鋼自体に抗菌性を付与することが望まれている。

【0004】本発明者等は、このような要求特性を満足するステンレス鋼を調査・研究した。その結果、ステン

レス鋼にCuを含有させることにより、長期間にわたって優れた抗菌性が維持されるステンレス鋼が得られることを見い出し、特願平7-21291号、特願平7-21292号等で提案した。Cu含有ステンレス鋼は、Cuリッチの表層部を形成し、この表層部から溶出するCuイオンによって抗菌性を発現する。しかし、ステンレス鋼を製品に加工する工程では、各種の研磨や機械加工を施す場合が多く、研磨や機械加工の条件によっては表層部が変質し、本来の優れた抗菌性が発揮されない場合がある。本発明は、良好な抗菌性を呈するCu含有ステンレス鋼を更に改良し、研磨や機械加工で変質したステンレス鋼の表層部を除去してCu濃度の高い表層部を露出させることにより、ステンレス鋼特有の美麗で外観や加工性等の諸特性を損なうことなく、比較的安価な製造コストでしかも簡便に安定して抗菌性を回復させたステンレス鋼を得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の製造方法は、その目的を達成するため、0.3重量%以上のCuを含むステンレス鋼又はその加工品を塩酸濃度0.2~5.0重量%及び硝酸濃度1.0~20.0重量%の酸性溶液に浸漬し、Cu濃度が0.10原子%以上の表層部を露出させることを特徴とする。塩酸と硝酸との混酸溶液によって、研磨や機械加工によって生じた表面変質層が除去され、ステンレス鋼の表面品質が安定化し、抗菌性に有効なCu濃度0.10原子%以上の表層部が露出する。

【0006】

【作用】本発明者等は、ステンレス鋼の素材表面にCu濃度が高い表層部が形成されるとき優れた抗菌性が得られることを見い出し、そのためには素材鋼中に0.3重量%以上のCuを含ませる必要があることを先に出願した明細書で明らかにした。ステンレス鋼にCuを含ませると、ステンレス鋼表面にある不動態皮膜中にCuが濃化し、或いはCu系酸化物が生成する。濃化したCuやCu系酸化物は、細菌が繁殖し易い温潤環境下ではステンレス鋼表面に付着している僅かな水分によって極微量のCuイオンとしてイオン化する。イオン化したCuは、細胞の呼吸、代謝酵素と効率よく反応して不活性化し、細菌や雑菌を死滅させる。このような抗菌効果は、鋼中のCu含有量が0.3重量%以上になると、表面に濃化するCu濃度が急激に高くなることから顕著となる。しかし、ステンレス鋼を製品等に加工する工程では、機械研磨、電解研磨等の研磨加工がステンレス鋼に施されることがある。Cuリッチの表層部は、研磨加工により変質し、製品段階では十分な抗菌性を呈さない場合がある。Cuによる抗菌性は、曲げ加工や絞り加工でも加工条件によっては消失することもある。

【0007】本発明者等は、抗菌性が消失したステンレス鋼を更に調査・研究したところ、0.2~5.0重量

%の塩酸及び1.0~20.0重量%の硝酸を含む酸性溶液中にステンレス鋼又はその加工品を浸漬することにより、変質した表面層が除去されて安定した表面品質が得られ、且つ表面のCu濃度が0.10原子%以上となって優れた抗菌性が回復されることを見い出した。本発明が対象とするステンレス鋼は、0.3重量%以上のCuを含有している。Cuは、優れた抗菌性を付与する上で不可欠な合金元素である。Cu含有量が0.3重量%に満たないと、たとえ酸性溶液に浸漬しても不動態皮膜中にCuが十分濃化せず、優れた抗菌性が得られない。しかし、過剰にCuを含有させても、抗菌性改善効果が飽和し、却って熱間加工性、韌性等の材料特性が劣化する。そのため、0.3~5.0重量%，好ましくは0.3~4.0重量%の範囲でCuを含ませる。

【0008】Cu以外の成分としては、ステンレス鋼に通常含まれるCr, Ni, C, Si, Mn等がある。これらの合金元素の含有量は、鋼種によって異なるが、C: 0.005~0.50重量%, Si: 0.1~3.0重量%, Mn: 0.1~4.0重量%, Ni: 0.05~15.0重量%, Cr: 10.0~25.0重量%に調整される。また、性質改善元素として、耐食性向上に有効なMo: 0.05~4.0重量%，炭窒化物形成元素であるTi, Nb, V, Zrをそれぞれ0.01~1.0重量%，熱間加工性向上に有効なB, Ca, 希土類元素をそれぞれ0.0005~0.02重量%含ませることもできる。

【0009】酸性溶液中の塩酸は、表層部のCu濃度を高める作用を呈する。これは、塩酸が不動態皮膜を破壊して母材の極表層を溶出させ、この状態で比較的多量のCuを含む不動態が再形成され、結果として表層部のCu濃度が高くなるものと推察される。Cu濃度を効果的に高めるためには、塩酸濃度を0.2重量%以上にすることが必要である。しかし、塩酸濃度が5.0重量%を超えると、抗菌性を発揮するのに十分な表面Cu濃度が極く短時間で得られるものの、同時に表面品質が劣化するので工業的に安定した操業が困難になる。また、作業性、経済性の面からも5.0重量%以下の塩酸濃度が好ましい。酸性溶液中の硝酸は、浸漬後の表面品質を良好に維持する上で有効である。すなわち、塩酸を含む酸性溶液中にステンレス鋼を浸漬すると、不動態皮膜が破壊された後で母材の表層部が露出するが、その後に不動態皮膜が再形成される際に不純物が母材表面に蓄積され表面が着色されることがある。この系に硝酸が存在すると、再不動態化時に不純物が溶解除去されるため、着色のないステンレス鋼本来の表面状態が得られる。塩酸濃度0.2~5.0重量%の範囲においては、表面品質の改善効果は硝酸濃度1.0重量%以上で顕著となる。しかし、20.0重量%を超えて硝酸を過剰に添加して

も、その効果が飽和する。

【0010】酸性溶液中への浸漬時間は、工業的に安定操業する上で10秒以上が好ましく、経済的な観点から1時間以内であることが好ましい。また、酸性溶液の温度は、作業性を考慮して常温以上で80°C以下が好ましい。酸性溶液の濃度、浸漬時間、温度等は、製品を生産・加工する際、又は製品使用中の状況に応じて適正に調整される。このような酸性溶液にステンレス鋼を浸漬すると、Cu濃度0.10原子%以上の表層部が形成され、優れた抗菌性が得られる。表層部のCu濃度は、好ましくは0.20原子%以上にする。これにより、通常の環境下でも12時間程度の時間で、十分な抗菌性が得られる。そのため、抗菌性が消失した材料であっても、ステンレス鋼本来の外観を損なうことなく、比較的簡単に且つ安価に優れた抗菌性が回復される。

【0011】

【実施例】表1に示した成分・組成をもつ各種ステンレス鋼12kgを高周波真空溶解炉で溶製した。本発明に従った鋼A~Dは、オーステナイト系ステンレス鋼であり、Cu含有量を0.4~3.4重量%の範囲で変化させている。この種の鋼では、鋼塊を熱間圧延により板厚3.8mmの熱延板とし、1150°C×均熱1分の熱延板焼純を施した後、冷間圧延により板厚1mmの冷延板に製造した。次いで、1050°C×均熱1分の仕上げ焼純を施した後、各試料の表面を#400エメリーペーパーで約20μm湿式研磨し、供試材とした。本発明に従った鋼E及びFは、フェライト系ステンレス鋼であり、Cu含有量をそれぞれ0.5重量%及び0.4重量%とした。この種の鋼では、鋼塊を熱間圧延により板厚3.6mmの熱延板とし、バッチ焼純により860°C×均熱6時間の熱延板焼純を施した後、冷間圧延により板厚1mmの冷延板に製造した。次いで、870°C×均熱1分の仕上げ焼純を施した後、各試料の表面を#400エメリーペーパーで約20μm湿式研磨し、供試材とした。本発明に従った鋼G~Iは、マルテンサイト系ステンレス鋼であり、Cu含有量をそれぞれ0.6重量%，2.1重量%及び0.7重量%とした。この種の鋼では、鋼塊を熱間圧延により板厚3.6mmの熱延板とし、バッチ焼純により860°C×均熱6時間の熱延板焼純を施した後、冷間圧延により板厚1mmの冷延板に製造した。次いで、780°C×均熱1分の仕上げ焼純を施した後、各試料の表面を#400エメリーペーパーで約20μm湿式研磨し、供試材とした。比較例の鋼J及びKはオーステナイト系ステンレス鋼、Lはフェライト系ステンレス鋼、M及びNはマルテンサイト系ステンレス鋼であり、何れもCu含有量が0.3重量%未満である。

【0012】

表1: 使用したステンレス鋼の種類

鋼種	合金成分及び含有量 (重量%)											区分
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	N	Mo	Ti	Nb	B	
A	0.02	1.5	2.0	16.5	7.4	0.4	0.01	—	—	—	—	本発明例
B	0.01	1.3	1.9	16.5	7.5	1.0	0.01	—	—	—	—	本発明例
C	0.01	0.3	1.6	17.1	12.1	2.0	0.01	2.3	—	—	—	本発明例
D	0.04	0.5	1.8	18.3	9.4	3.4	0.03	—	—	—	—	本発明例
E	0.06	0.5	0.3	16.4	0.1	0.5	0.01	—	0.1	—	0.008	本発明例
F	0.01	0.5	0.2	18.4	0.1	0.4	0.01	—	—	0.4	—	本発明例
G	0.20	0.5	0.5	13.2	0.1	0.6	0.01	—	—	—	—	本発明例
H	0.37	0.5	0.4	13.3	0.1	2.1	0.01	0.7	—	—	—	本発明例
I	0.04	1.3	0.2	14.5	7.1	0.7	0.01	—	0.3	—	—	本発明例
J	0.02	1.4	2.0	16.4	7.5	0.2	0.01	—	—	—	—	比較例
K	0.05	0.6	1.4	18.2	8.3	0.1	0.03	—	—	—	—	比較例
L	0.01	0.4	0.3	18.5	0.1	0.2	0.01	—	0.3	—	—	比較例
M	0.41	0.5	0.5	13.2	0.1	0.1	0.02	0.6	—	—	—	比較例
N	0.04	1.6	0.2	14.8	7.3	0.2	0.01	—	0.4	—	—	比較例

【0013】本発明に従ったステンレス鋼A～Iを表2に示す条件下で酸性溶液に浸漬し、表面変質層を除去した。

【0014】

表2: 各ステンレス鋼に対する酸洗条件 (本発明例)

試験番号	鋼種	HCl濃度 (重量%)	HNO ₃ 濃度 (重量%)	浸漬時間 (秒)
1	A	0.3	5	20
2	A	0.3	15	20
3	B	1.5	10	20
4	B	1.5	20	20
5	C	3.5	2	20
6	C	3.5	8	20
7	D	4.5	2	20
8	D	4.5	18	20
9	E	0.3	10	60
10	E	1.0	10	60
11	F	4.0	15	3600
12	F	4.0	15	3600
13	G	0.5	10	600
14	G	0.5	10	600
15	H	0.2	10	600
16	H	0.2	10	600
17	I	4.5	10	600
18	I	4.5	10	600

【0015】研磨されたままの各ステンレス鋼及び酸性

溶液で処理した各ステンレス鋼について、表面Cu濃度を測定すると共に抗菌性を調査した。また、目視観察により表面品質を判定した。表面Cu濃度は、X線電子分光分析装置を使用して脱脂後の試料表面にMgK α X線を照射し、各ピークの積分強度から相対感度指数を用いて算出した。抗菌性試験には、*Staphylococcus aureus* (黄色ブドウ球菌) 及び *Pseudomonas aeruginosa* (緑膿菌) をそれぞれ普通ブドウ球菌培地で35°C, 16～24時間振盪培養し、培養液を用意した。培養液を滅菌リン酸緩衝液で20,000倍に希釈し、菌液を調製した。各ステンレス鋼の研磨材及び酸性溶液浸漬材の表面に菌液1mLを滴下し、25°Cで24時間保存した。保存後、試験片をSCDL P培地 (日本製薬株式会社製) 9mLで洗い流し、得られた液について標準寒天培地を用いた混和平板培養法 (35°C, 2日間培養) で生菌数をカウントした。また、参照として滅菌したシャーレに菌液を直接滴下し、同様に生菌数をカウントした。参照の生菌数に大きな増減がないとき、試験結果が信頼性の高いものとして評価される。この試験方法によるとき、試験開始前の生菌数より24時間後の生菌数が減少しているほど、抗菌性に優れた材料であるといえる。抗菌性の指標としては、次式で算出される滅菌率が95%以上のものを抗菌性ありとして評価した。なお、試験開始時の生菌数は、黄色ブドウ球菌では5.0×10⁵、緑膿菌では5.1×10⁵であった。

$$\text{滅菌率} = \{ (\text{試験開始時の生菌数}) - (\text{24時間後の生菌数}) \} / (\text{試験開始時の生菌数}) \times 100 (\%)$$

【0016】

表3: 各処理剤の抗菌性及び表面品質 (本発明例)

試験番号	表面部のCu濃度 (原子%)	黄色ブドウ球菌		緑膿菌		表面性状
		24時間後の生菌数	滅菌率(%)	24時間後の生菌数	滅菌率(%)	
1	0.36	1.5×10^8	99	4.0×10^3	99	良好
2	0.47	10	100	< 10	100	良好
3	0.57	< 10	100	< 10	100	良好
4	0.66	1.5×10^2	98	2.4×10^3	99	良好
5	1.35	< 10	100	< 10	100	良好
6	1.87	< 10	100	< 10	100	良好
7	1.67	< 10	100	< 10	100	良好
8	1.29	4.0×10^2	100	1.0×10^2	100	良好
9	0.41	10	100	80	100	良好
10	0.79	10	100	10	100	良好
11	1.58	< 10	100	< 10	100	良好
12	1.21	1.6×10^4	97	2.4×10^4	95	良好
13	0.21	80	100	30	100	良好
14	0.17	20	100	50	100	良好
15	0.29	1.3×10^4	98	8.0×10^3	98	良好
16	0.38	10	100	< 10	100	良好
17	0.21	20	100	< 10	100	良好
18	0.21	1.8×10^3	99	3.0×10^3	99	良好
参照	—	4.8×10^6	—	5.0×10^6	—	—

【0017】試験結果を示す表3にみられるように、塩酸濃度0.3~4.5重量%及び硝酸濃度2~18重量%の酸性溶液中にオーステナイトステンレス鋼を浸漬した試験番号1~8では、浸漬処理によって表面Cu濃度が0.36~1.87原子%となり、滅菌率が98~100%と優れた抗菌性を呈した。また、酸洗後の表面に肌荒れがみられず、表面品質も良好であった。塩酸濃度0.3~4.0重量%及び硝酸濃度10~18重量%の酸性溶液中にフェライトステンレス鋼を浸漬した試験番号9~12では、短時間及び長時間の浸漬処理によって表面Cu濃度が0.41~1.58原子%となり、滅菌率が95~100%と優れた抗菌性を呈した。また、酸洗後の表面に肌荒れがみられず、表面品質も良好であった。

【0018】塩酸濃度0.2~4.5重量%及び硝酸濃度10重量%の酸性溶液中にフェライトステンレス鋼を浸漬した試験番号13~18では、比較的長時間の浸漬処理によって表面Cu濃度が0.21~0.38原子%となり、滅菌率が98~100%と優れた抗菌性を呈した。また、酸洗後の表面に肌荒れがみられず、表面品質も良好であった。比較のため、Cu含有量が0.3重量%未満の比較鋼J~Nを本発明で規定した塩酸濃度及び硝酸濃度をもつ酸性溶液に浸漬し、同様に試験片を作製

した。また、成分的にはCu含有量が0.3重量%以上のステンレス鋼を、本発明で規定する条件を満足しない酸性溶液に浸漬し同様に試験片を作製した。このときの酸洗条件を表4に示す。

【0019】

表4: 各ステンレス鋼に対する酸洗条件(比較例)

試験番号	鋼種	HCl濃度 (重量%)	HNO ₃ 濃度 (重量%)	浸漬時間 (秒)
19	J	0.3	10	60
20	K	1.5	15	3600
21	L	2.5	5	3600
22	M	3.5	10	1800
23	N	4.5	15	180
24	A	0.1	15	3600
25	B	0.05	15	3600
26	C	2.5	0.5	60
27	D	4.5	0.2	60
28	E	0.05	15	3600
29	F	3.5	0.5	3600
30	G	0.05	10	60
31	H	3.5	0.5	60
32	I	0.05	0.5	3600

【0020】研磨したままの各試験片及び酸洗処理後の各試験片について、同様に表面Cu濃度、抗菌性及び表面品質を調査した。

【0021】

表5: 各処理剤の抗菌性及び表面品質 (比較例)

試験番号	表層部のCu濃度 (原子%)	黄色ブドウ球菌		緑膿菌		表面性状
		24時間後の生菌数	滅菌率(%)	24時間後の生菌数	滅菌率(%)	
19	0.06	4.5×10^5	10	5.0×10^5	2	良好
20	0.08	4.8×10^5	6	5.1×10^5	0	良好
21	0.06	5.0×10^5	0	5.0×10^5	2	良好
22	0.08	5.0×10^5	0	5.0×10^5	2	良好
23	0.07	5.0×10^5	0	4.8×10^5	6	良好
24	0.06	4.2×10^5	6	4.8×10^5	6	良好
25	0.05	4.4×10^5	12	5.0×10^4	90	良好
26	0.54	2.0×10^3	99	4.3×10^2	99	不良
27	0.71	1.7×10^2	99	2.6×10^2	99	不良
28	0.03	5.0×10^5	0	5.0×10^5	2	良好
29	0.38	5.0×10^5	99	2.3×10^3	99	不良
30	0.02	5.1×10^5	0	9.9×10^4	0	良好
31	0.23	1.8×10^2	99	5.0×10^3	99	不良
32	0.03	5.0×10^5	0	4.8×10^5	6	良好
参照	—	4.8×10^5	—	5.0×10^5	—	—

【0022】調査結果を示した表5にみられるように、Cu含有量が0.3重量%に満たないステンレス鋼を塩酸濃度0.3~4.5重量%及び硝酸濃度5~15重量%の酸性溶液で酸洗した試験番号19~23では、比較的長時間浸漬した場合でも表面Cu濃度が0.06~0.08原子%に止まり、滅菌率が0~10%と低く、抗菌性の改善がみられなかった。他方、Cu含有量が0.3重量%以上であっても、塩酸濃度及び硝酸濃度が本発明で規定した範囲を外れると、表面Cu濃度が高く抗菌性があるものの、表面品質が劣っていた。表5と表3との対比から、抗菌性及び表面品質の双方に優れたステンレス鋼を得るために、Cu含有量が0.3重量%以上のステンレス鋼を使用し、且つ塩酸濃度0.2~5.0重量%及び硝酸濃度1.0~20.0重量%の酸性溶液で酸洗することの組合せに意義があることが確認された。

【0023】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、0.3重量%のCuを含むステンレス鋼を塩酸濃度及び硝酸濃度が特定された酸性溶液に浸漬し、表層部の変質層を除去し、Cu濃度が0.10原子%以上の表層部を露出させることにより、抗菌性及び表面品質に優れたステンレス鋼を得ている。これにより、研磨、加工、製品としての使用等によって抗菌性が消失した材料であっても、材料特性、外観等を損なうことなく、優れた抗菌性を付与することが可能となる。このようにして得られたステンレス鋼は、長期にわたり優れた抗菌性を示し且つ人体及び環境に対して安全な材料として、刃物、洋食器、厨房器具、医療用機器、サニタリー用器具、各種食品の製造・運搬機器、浴槽、洗濯槽、貯湯槽、ドアノブ、パイプ等の広範な用途に使用される。

フロントページの続き

(72)発明者 菊地 理志
東京都千代田区丸の内3丁目4番1号 日
新製鋼株式会社内